

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/051390

International filing date: 24 March 2005 (24.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: EP  
Number: 04425208.8  
Filing date: 24 March 2004 (24.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 25 May 2005 (25.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

24.03.2005

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

04425208.8

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk





Anmeldung Nr:  
Application no.: 04425208.8  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 24.03.04  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

DANIELI & C. OFFICINE MECCANICHE S.p.A.  
Via Nazionale, 41  
33042 Buttrio (UD)  
ITALIE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

"Tin plating electrolyte composition and method for electroplating surfaces with tin"

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)

Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

G25D/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PL PT RO SE SI SK TR LI



"Composizione per la stagnatura elettrolitica di superfici e relativo metodo di applicazione"

\* \* \* \* \*

#### Campo dell'Invenzione

- 5 L'invenzione è relativa ad una composizione per la stagnatura elettrolitica. Più in particolare l'invenzione si riferisce ad un metodo per rivestire elettroliticamente con stagno superfici in campo metallurgico.

#### Arte Nota

- 10 E' noto e utilizzato con il marchio "ferrostan" un metodo per rivestire elettroliticamente superfici con stagno che utilizza un elettrolita contenente acido fenolsolfonico e un additivo del tipo dell'acido naftolsolfonico etossilato.

Il metodo include gli stadi di sgrassaggio elettrolitico (pulitura), decapaggio, stagnatura elettrolitica mediante l'utilizzo di un elettrolita contenente (g/l):

- |    |                                     |       |
|----|-------------------------------------|-------|
|    | - $\text{Sn}^{2+}$                  | 28-34 |
| 15 | - Acido fenolsolfonico libero       |       |
|    | (in conversione ad acido solforico) | 14-17 |
|    | - "agente ENSA-6"                   | 3-6   |

rifusione, passivazione elettrolitica e oliatura della piastra stagnata.

- 20 La tecnologia "ferrostan" produce un rivestimento di stagno in un campo abbastanza ampio di parametri base di processo, ma la presenza di grossi quantitativi di prodotti contenenti fenolo e naftolo nella composizione rende il processo inadeguato dal punto di vista ambientale.

- 25 Un metodo per la stagnatura elettrolitica descritto in U.S. Pat. No 6.217.738 prevede l'utilizzo di uno o più acidi ottenuti per modificazione dell'acido solforico (acido fenolsolfonico, toluensolfonico, sulfammico, alchil solfonico, ecc.) e uno o più agenti additivi che includono fenoli di- e tri-sostituiti con sostituenti comprendenti un atomo di azoto secondario, terziario o quaternario. Gli svantaggi del suddetto metodo sono dovuti all'impiego di prodotti inadeguati dal punto di vista ambientale e composizioni complesse che in molti casi includono una
- 30 miscela di due acidi e due agenti di addizione il che rende altamente difficoltosa l'applicazione di questo processo nelle linee di stagnatura commerciali.

Un altro metodo di stagnatura elettrolitica è noto e descritto in R.F. Pat. No SU1678094. Questo metodo prevede l'uso di un elettrolita a base di acido sulfammico contenente come agente additivo polietilenglicole solfato e acido solfo-salicilico. I limiti estremamente stretti delle variazioni dei parametri di processo e, in particolare, la temperatura rendono questo processo inadatto dal punto di vista pratico. Inoltre la presenza dell'acido solfo salicilico nella composizione ha effetti negativi sull'ambiente ed è di ostacolo alla sua implementazione. Un altro metodo per la produzione di banda stagnata elettroliticamente è descritto in R.F. Pat. No RU2103418. Tale documento descrive un metodo per rivestire il nastro metallico mediante un elettrolita contenente stagno in forma di ioni bivalenti, acido sulfammico e un copolimero a blocchi di ossido di etilene contenente azoto. La corrente passa attraverso il nastro a densità da 20 a 70  $A/dm^2$ . La composizione elettrolitica è la seguente (g/l):

	– Stagno sotto forma di ioni bivalenti	20–37
15	– Acido sulfammico (totale)	100–140
	– “Proxamin-385”	0,5–2,5
	– Acqua	il rimanente

Il cui il rivestimento è applicato a 20–70°C e il “Proxamin-385” è utilizzato come copolimero a blocchi di ossido di etilene e ossido di propilene contenente azoto.

Detto processo si contraddistingue per il fatto di essere adeguato dal punto di vista ambientale in quanto non prevede l'uso di alcun materiale pericoloso e può essere attuato in un ampio intervallo di parametri di processo (temperatura, densità di corrente). L'elettrolita possiede un'elevata capacità di dissipazione, ma fornisce un rivestimento di qualità elevata solo a densità di corrente più alte di 20  $A/dm^2$ , mentre nella stagnatura elettrolitica con rivestimenti del peso da 1,0 a 2,0  $g/m^2$  per lato, la qualità richiesta per il rivestimento di zinco può essere ottenuta solo attraverso diversi (almeno due) passaggi che necessitano l'applicazione del rivestimento di stagno a densità da 8 a 17  $A/dm^2$  in funzione della velocità del nastro lungo la linea.

Inoltre i requisiti di uniformità e resistenza alla corrosione dei rivestimenti diventano sempre più stringenti col diminuire del peso del rivestimento, e questo non lo si ottiene con il metodo di detto brevetto.

Un problema riscontrato utilizzando tutti gli additivi dell'arte nota, come il Proxamin 385, è il controllo della schiuma che si origina durante il ricircolo dell'elettrolita. Uno scopo della presente invenzione è quello di fornire una composizione elettrolitica che permetta di controllare tale formazione di schiuma.

- 5 I copolimeri a blocchi di ossido di etilene e ossido di propilene contenenti azoto sono noti come agenti additivi per la deposizione elettrolitica dello stagno (Pat. No RU2103418). Tali polimeri sono descritti in TU – 6 – 36 – 0020 3335 – 95 – 94 FSUE "SRC NIOPIK" , Mosca.

#### Sommario dell'Invenzione

- 10 Scopo della presente invenzione è quello di sviluppare un metodo di deposizione elettrolitica di stagno su nastro o piastra metallica che combina le esigenze di inadeguatezza nei confronti dell'ambiente, elevata qualità del rivestimento nell'intero intervallo dei parametri di processo che vengono richiesti dal punto di vista tecnico e tecnologico, facilità di operazioni ed efficienza economica. Questo  
15 scopo è raggiunto selezionando una classe specifica di copolimeri a blocchi di ossido di etilene e ossido di propilene contenenti azoto in combinazione con stagno sotto forma di stagno sulfammato.

- Il risultato tecnico dell'invenzione consiste nell'ampliamento dello scopo delle capacità di processo del metodo, inclusa la produzione del nastro (piastra) con un  
20 rivestimento a basso peso, elevata qualità del rivestimento di stagno, miglioramento dell'efficienza economica e adeguatezza dal punto di vista ambientale.

Ulteriori oggetti risulteranno evidenti dalla descrizione dettagliata che segue.

#### Descrizione dettagliata dell'Invenzione.

- 25 I suddetti risultati tecnici sono raggiunti con un metodo secondo la presente invenzione. Detto metodo di stagnatura elettrolitica in continuo di piastre o nastri è condotto in un impianto che opera alla velocità da 2 a 11 m/s e comprende gli stadi di: (a) sgrassaggio (pulitura), (b) decapaggio, (c) applicazione di un rivestimento di stagno utilizzando un elettrolita sulfammico comprendente agenti di  
30 addizione organici appartenenti alla classe dei copolimeri a blocchi di ossido di etilene e ossido di propilene contenenti azoto a temperature da 20 a 70°C e densità di corrente da 5 a 70 A/dm<sup>2</sup>, (d) rifusione, (e) passivazione e (f) oliatura del



rivestimento di stagno. Tale metodo è caratterizzato dal fatto che il copolimero a blocchi di ossido di etilene e ossido di propilene contenente azoto è un polimero con peso molecolare 3950 a 6450 e rapporto fra "numero di legami di ossido di etilene rispetto a numero di legami di ossido di propilene" che varia nell'intervallo da 1,4-1,2:1,0 all'inizio della costruzione del numero di legami richiesto a partire dall'ossido di propilene seguito da ossietilazione.

La composizione per il rivestimento elettrolitico di superfici secondo l'invenzione comprende (g/l):

- |    |  |        |
|----|--|--------|
|    | – Stagno (sotto forma di stagno sulfammato)  | 50-90  |
| 10 | – Acido sulfammico libero  | 40-100 |
|    | – Solfati sotto forma di $\text{SO}_4^{2-}$  | 0-15   |
|    | – copolimero a blocchi di ossido di etilene e ossido di propilene contenente azoto con le suddette caratteristiche | 1-6    |

15 I vantaggi della composizione secondo l'invenzione sono i seguenti:

- l'uso del suddetto copolimero a blocchi come agente di addizione nell'elettrolita rende possibile produrre dei rivestimenti di stagno di elevata qualità, facili da rifondere entro un elevatissimo intervallo di parametri di processi sia tecnici che tecnologici, ad esempio temperature da 20 a 70°C e densità di corrente da 5 a 70  $\text{A/dm}^2$ . Prove condotte utilizzando un'unità da laboratorio con catodo rotante e differenti temperature e quantitativi di additivo nell'elettrolita hanno indicato che le densità minime di corrente possono anche essere 5  $\text{A/dm}^2$ .
- Lo specifico intervallo di pesi molecolari selezionato per l'agente di addizione rende più semplice la sua sintesi (riduzione dell'incremento di massa e volume). Un copolimero a blocchi preferito può essere ottenuto attraverso un processo di ossi-alcilazione applicato a dietilenammina come composto di partenza per ottenere la composizione descritta. L'esperto è in grado di condurre la sintesi del copolimero con le caratteristiche dell'invenzione;
- il mantenimento del pH dell'elettrolita nei limiti specificati, cioè pH da 0,6 a 1,1, fornisce un'elevata conduttività elettrica dell'elettrolita che si traduce in un

abbassamento del consumo di energia e al contempo riduce la velocità di idrolisi dello stagno e di conseguenza diminuisce le perdite di stagno nei reflui;

- la composizione elettrolitica permette una deposizione del rivestimento di stagno di omogeneità uguale o migliore rispetto ai depositi secondo lo stato dell'arte;
- la composizione elettrolitica permette una almeno uguale se non migliore fluidità dello strato di stagno depositato, che migliora l'aspetto finale della superficie dello strato di stagno;
- la composizione elettrolitica permette la produzione di uno strato di stagno di porosità uguale o inferiore rispetto ai metodi dello stato dell'arte.

Secondo l'invenzione il metodo di elettrostagnatura delle superfici in forma di nastro o piastra d'acciaio mediante l'utilizzo di un dispositivo di stagnatura elettrolitica in continuo è caratterizzato dall'uso della composizione come sopra indicata.

L'esperto del campo, leggendo la presente descrizione, è in condizioni di realizzare l'invenzione.

La presente invenzione sarà illustrata dagli esempi seguenti che non sono da considerare limitativi della relativa portata.

#### Esempio 1

In una linea di stagnatura elettrolitica in continuo con una velocità di 7,5 m/s, su un nastro d'acciaio a basso carbonio (del tipo indicato come EN 10202 ed. 2001) preventivamente pulito e decapato (ad esempio secondo il processo "ferrostan") viene applicato elettroliticamente un rivestimento di stagno di 5,6 g/m<sup>2</sup> in peso per lato secondo le condizioni appresso indicate; quindi il rivestimento viene rifuso, passivato e oliato (secondo EN10202 ed. 2001). Il rivestimento prodotto è brillante, senza opacità e differenze di tono ed è caratterizzato da un'elevata uniformità di distribuzione e resistenza alla corrosione.

L'elettrolita usato ha la seguente composizione (g/l):

- Stagno sotto forma di sulfammato	80
- Acido sulfammico libero	90
- Solfati, sotto forma di SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10
- copolimero a blocchi di ossido di etilene e	

ossido di propilene contenente azoto con  
peso molecolare di 5000 e rapporto di  
"numero di legami di ossido di etilene su  
numero di legami di ossido di propilene"  
5 pari a 1,3:1,0 4

Parametri di elettrolisi :

pH	0,6
Temperatura	60°C
Densità di corrente	50 A/dm <sup>2</sup>

#### 10 Esempio 2

In una linea di stagnatura elettrolitica in continuo con una velocità di 4,0 m/s, sul  
nastro preventivamente pulito e decapato dell'esempio 1 viene applicato  
elettroliticamente un rivestimento di stagno di 1,4 g/m<sup>2</sup> in peso per lato secondo  
le condizioni appresso indicate; quindi il rivestimento viene rifuso, passivato e  
15 oliato (secondo EN10202 ed. 2001). Il rivestimento prodotto è brillante, senza  
opacità e differenze di tono ed è caratterizzato da un'elevata uniformità di  
distribuzione e resistenza alla corrosione.

L'elettrolita usato ha la seguente composizione (g/l):

- Stagno sotto forma di sulfammato	55
20 - Acido sulfammico libero	50
- Solfati, sotto forma di SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0
- copolimero a blocchi di ossido di etilene e ossido di propilene contenente azoto con peso molecolare di 6000 e rapporto di 25 "numero di legami di ossido di etilene su numero di legami di ossido di propilene" pari a 1,4:1,0	2

Parametri di elettrolisi :

pH	1,0
30 Temperatura	30°C
Densità di corrente	10 A/dm <sup>2</sup>

#### Esempio 3 (di confronto)

In questo esempio viene utilizzata la Proxamin 385 descritta in Pat. No RU2103418.

In una linea di stagnatura elettrolitica in continuo con una velocità di 6,0 m/s, sul nastro preventivamente pulito e decapato dell'esempio 1 viene applicato elettroliticamente un rivestimento di stagno di  $1,4 \text{ g/m}^2$  in peso per lato secondo le condizioni appresso indicate; quindi il rivestimento viene rifuso, passivato e oliato (secondo EN10202 ed. 2001). Il rivestimento prodotto è opaco, di toni differenti, la resistenza alla corrosione è bassa.

L'elettrolita ha la composizione (g/l):

10	- Stagno sotto forma di sulfammato di stagno (in conversione a $\text{Sn}^{2+}$ 25)	65
	- Acido sulfammico libero	60 (totale – 100)
	- Solfati, sotto forma di $\text{SO}_4^{2-}$	5
15	- copolimero a blocchi di ossido di etilene e ossido di propilene contenente azoto con peso molecolare di 7600 ( "Proxamin – 385")	1

Parametri di elettrolisi :

Temperatura	40°C
Densità di corrente	25 A/dm <sup>2</sup>



## RIASSUNTO

l'invenzione si riferisce ad una composizione elettrolitica e ad un metodo per l'elettrodeposizione di stagno in continuo su un nastro o piastra d'acciaio in cui la composizione elettrolitica comprende i componenti seguenti (g/l):

- |    |   |        |
|----|---|--------|
| 5  | - Stagno (sotto forma di stagno sulfammato)   | 50-90  |
|    | - Acido sulfammico libero   | 40-100 |
|    | - Solfati sotto forma di $\text{SO}_4^{2-}$   | 0-15   |
|    | - Copolimero a blocchi di ossido di propilene<br>e ossido di etilene contenente azoto   | 1-6    |
| 10 | detto copolimero avendo un peso molecolare da 3950 a 6450 e rapporto del<br>"numero di legami di ossido di etilene su numero di legami di ossido di<br>propilene" che varia nell'intervallo 1,4-1,2:1,0 all'inizio della costruzione del<br>numero di legami richiesto a partire dall'ossido di propilene seguito da<br>ossietilazione. |        |

15

Io sottoscritta Dr.ssa Maria Vittoria Primiceri, Mandatario (n. 465 BM) presso lo Studio NOTARBARTOLO & GERVASI S.p.A di Via Savoia n. 82 in Roma, dichiaro che il testo di cui sopra costituisce traduzione fedele e conforme del testo relativo alla domanda di brevetto Europeo n. 04425208.8, depositato in data 24 marzo

20

In fede

Dr.ssa Maria Vittoria Primiceri



